

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-275791

⑤ Int. Cl.

D 21 H 1/22  
1/28

識別記号

庁内整理番号

B-7003-4L  
A-7003-4L

④ 公開 昭和63年(1988)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 紙塗被組成物

⑭ 特 願 昭62-109051

⑮ 出 願 昭62(1987)5月6日

⑯ 発 明 者 五十嵐 久夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内⑰ 発 明 者 西 田 昌 三 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑱ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑲ 代 理 人 弁理士 舘野 公一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

紙塗被組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 脂肪族共役ジエン(a) 35~80重量%

エチレン系不飽和カルボン酸(b)

0.5~10重量%

その他の共重合可能な単量体(c)

10~64.5重量%

の混合物を乳化重合して得られる共重合体ラテックス(A)と

酢酸ビニル(d) 0~40重量%

エチレン系不飽和カルボン酸(b)

0.5~8重量%

単量体が重合されたときのT<sub>g</sub>が

0℃以下の(メタ)アクリル酸の

アルキルエステル(e) 50~90重量%

その他の共重合可能な単量体(f)

0~49.5重量%

の混合物を乳化重合して得られるアルカリ不溶性共重合ラテックス(B)とを共重合体ラテックス(A)と共重合体ラテックス(B)を固形分換算の重量比(A)/(B)=95/5~50/50で混合した共重合体ラテックスと顔料を含有する事を特徴とする紙塗被組成物。

(2) 顔料 100重量部に対する共重合体ラテックスの割合が3~12重量部である特許請求の範囲第1項記載の紙塗被組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、紙塗被組成物、更に詳しくは、軟かさと強度が要求されるグラビア用印刷及び特殊シート用等に有利な紙塗被組成物に関し、特にミストドットが少なく網点再現性に優れ、かつ、カレンダー処理時のカレンダーロール汚れ耐性に優れた塗工紙を形成することのできるグラビア印刷用紙塗被組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

グラビア印刷においては、鮮かな色調と深みの

ある画像を提供することから、近年ますます広範に利用されるようになった。また、輪転グラビア印刷方式が普及して印刷の高速化が進んだ結果、グラビア印刷用塗被紙の需要は最近急激に増加している。ところで、グラビア印刷はインキを印刷版の凹孔から印刷用紙へ転移させる方式であるため、いわゆるミスドットや網点再現性不良に代表されるグラビア印刷に特有の転写不良が生じ易い。特に淡色のいわゆるハイライト部分では網点の欠落すなわちインキの未転写現象が生じ易い。これらの転写不良は印刷物の美観を著しく損ね、ひいてはグラビア印刷用塗被紙そのものの商品価値を著しく減じる。このため、これまでも塗被用組成物を改善することによって塗被紙のグラビア印刷適性(耐ミスドット性や網点再現性)を向上させる努力が払われてきた。

バインダーの検討もその一つで、既に多くの知見が得られている。例えば、塗被液のバインダー量を減少させると塗被紙のグラビア印刷適性は向上するが、その表面強度が低下すること、顔料と

の相互作用性の強いラテックスを使用すると塗被紙のグラビア印刷適性は向上するが、これもその表面強度が不十分になること(紙バ技協誌、38巻12号、18~23頁(1984))等が知られている。これらはいずれも塗被紙のグラビア印刷適性と表面強度とを同時に良好にすることは難しいことを示している。

塗被紙の表面強度が不十分なことは、スーパーカレンダー処理時のカレンダーロール汚れの発生につながり、その除去のために塗被紙の生産性が著しく低劣になるので大きな問題である。

なお、天然バインダーを使用することなく、合成エマルジョンのみを使用する処方(ソールバインダー処方)が上記の欠点を解決するのに効果的であると提案され(D. I. Lee, Tappi Coating Conference Preprint、p.25~41(1975))、更に一層具体化した知見(特開昭 55-145746、同56-70071、同57-77394)も開示されているが、本発明者らが検討したところでは、何れの知見も塗被紙のグラビア印刷適性とカレンダーロール耐性と

を同時に良好とするには不満足なものであった。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明者らは、かかる従来技術の欠点を克服するために、グラビア印刷用紙塗被組成物において、バインダーとして用いたときに、グラビア印刷適性に優れかつカレンダー処理時のカレンダーロール汚れ耐性に優れる塗工紙を形成することのできる合成ラテックスを得るべく、鋭意検討を重ねてきた。

[問題点を解決するための手段]

その結果、下記の如き特定の共重合体ラテックスの混合物をバインダーとして用いる事により上記目的が達成されるという予測を越えた事実を見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明に係る紙塗被組成物は、

脂肪族共役ジエン(a) 35~80重量%

エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b)

0.5~10重量%

その他の共重合可能な単量体(c)

10~64.5重量%

の混合物を乳化重合して得られる共重合体ラテックス(A)と

酢酸ビニル(d) 0~40重量%

エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b)

0.5~8重量%

単量体が重合されたときのTgが

0℃以下の(メタ)アクリル酸の

アルキルエステル(e) 50~90重量%

その他の共重合可能な単量体(f)

0~49.5重量%

の混合物を乳化重合して得られるアルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)とを共重合体ラテックス(A)と共重合体ラテックス(B)を固形分換算の重量比(A)/(B)=95/5~50/50で混合した共重合体ラテックスと顔料を含有する事の特徴とする紙塗被組成物である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においてバインダーとして使用される共

重合体ラテックス(A)の製造に使用される脂肪族共役ジエン(a)としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ペンタジエンおよびその他の1,3-ブタジエンの炭化水素類似化合物、更に2-クロル-1,3-ブタジエン、2-シアノ-1,3-ブタジエンのような置換1,3-ブタジエン等がある。特に、価格、入手の容易さ、得られる共重合体の性質が優れる等の点から、1,3-ブタジエンが好ましい。これら単量体は単独または組み合わせて使用することができる。

脂肪族共役ジエン(a)の使用割合は、35~80重量%、好ましくは50~70重量%である。35重量%未満の場合には、共重合体の柔軟性及び接着性が不足し、塗被紙のグラビア印刷適性および表面強度が不十分となり、一方80重量%を超えると共重合体の接着性が不足し、塗被紙の表面強度が不十分となりカレンダーロール汚れ耐性が低下して好ましくない。

エチレン系不飽和カルボン酸(b)としては、ア

メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸アルキルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル等の官能基を有する単量体を挙げる事が出来る。これらの単量体は、単独または組み合わせて使用することが出来、価格、入手の容易さ、得られる共重合体の性質が優れる等の点からアクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルが好ましい。

これら単量体の使用割合は、10~64.5重量%、

クリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸やイタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸およびそれらジカルボン酸の酸無水物、モノアルキルエステル等を使用することができる。これら単量体は単独または組み合わせて使用することができる。

エチレン系不飽和カルボン酸(b)の使用割合は、0.5~10重量%、好ましくは1~7重量%である。0.5重量%未満では、ラテックスの機械的安定性および接着力が低下し、一方10重量%を超えると重合時の凝集物の量が多くなり、塗被紙の耐水性の不足を招くので好ましくない。

その他の共重合可能な単量体(c)としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルなどのアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、

好ましくは10~55重量%であり、これらの単量体は適度の柔軟性及び接着強度を付与するのに用いられる。

本発明においてバインダーとして使用される共重合体ラテックス(B)の製造に使用される酢酸ビニル(d)は0~40重量%、好ましくは10~30重量%で使用される。

酢酸ビニル(d)は、塗工層を空隙の多い構造とし、これにより、カレンダー処理時に塗工層表面の平滑性を大とするものであるが、40重量%を超える使用量では接着強度が劣る。好ましくは10~35重量%で使用される。

エチレン系不飽和カルボン酸(b)は共重合体ラテックス(B)の製造に用いるものをそのまま用いる事が出来る。エチレン系不飽和カルボン酸(b)の使用割合は0.5~8重量%、好ましくは、1~7重量%である。使用割合が0.5重量%未満では共重合体ラテックスの接着力、機械的安定性が低下し、使用割合が8重量%を超えると重合状態が悪化し、また共重合体ラテックスの耐水性が低下

する。

T<sub>g</sub>が0℃以下の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル(e)としてはアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸アルキルエステルなどが使用出来る。入手のし易さ、価格などからアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルの使用が好ましい。

単量体(e)は塗工層に適度の柔軟性を付与するもので、使用割合は、50~90重量%、好ましくは60~80重量%である。使用割合が50重量%以下の時は、柔軟性が失なわれ、グラビア印刷適性が不十分となる。一方、90重量%を超えると接着強度が劣りカレンダー処理時の汚れの発生が著しい。

その他の共重合可能な単量体(f)としては共重合体ラテックス(A)の製造に使用される単量体(c)

から共重合体ラテックス(B)の製造に使用される単量体(e)を除いたものが使用出来る。

また、必要に応じてジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、アリルメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多ビニル基含有単量体が使用される。

好ましくはメタクリル酸メチル、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートが使用される。

単量体(f)の使用割合は0~49.5重量%、好ましくは5~20重量%である。これらの単量体(c)は、適度の柔軟性と接着強度を付与するのに用いられる。

本発明のバインダーとして使用される共重合体ラテックスは、共重合体ラテックス(A)と(B)を固形分重量比95/5ないし50/50、好ましくは85/15ないし60/40の範囲で使用する事が必要である。(A)成分が多くなると塗工層に対する(B)成分の効果が少なく、優れたグラビア印刷適性が得られない。一方(B)成分が多くなると、接着強度が弱くなり、カレンダー処理時のカレンダーロール汚れの発生につながる。

本発明のバインダーとして使用される共重合体ラテックスは、通常の乳化重合によって得る事が出来る。乳化重合に使用される重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性開始剤あるいはレドックス系開始剤のいずれも使用することができる。

また、共重合体ラテックスを得るための単量体組成物の重合に使用することができる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、アニオン-非イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤を単独または組合わせて用いることができる。界面

活性剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル、アルキルエーテルおよびアルキルフェニルエーテルなどの非イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩などのアニオン-非イオン系界面活性剤などを挙げることができる。また、ポリビニルアルコール等の保護コロイドを併用しても良い。

単量体組成物の重合においては、上述の物質の他、連鎖移動剤、キレート剤、無機塩などの乳化重合において用いられる公知の物質を添加することができる。

本発明において用いる共重合体ラテックスは、通常の乳化重合によって製造することができ、重合法としてはバッチ重合、セミバッチ重合、連続重合のいずれの方法を採用してもよい。

本発明の紙塗被用組成物は、以上のようにして得られる共重合体ラテックスをバインダーとして、

各種クレー類、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、サチンホワイト、炭酸カルシウム等の鉱物性顔料 100重量部に対して通常固形分で3~12重量部の割合で用いられる。

本発明の紙塗被用組成物においては、さらに澱粉、カゼイン、ポリビニルアルコール等の他のバインダーを組合わせて使用することができる。

#### 〔実施例〕

本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例の記載中における「部」および「%」はそれぞれ重量部および重量%を意味する。

#### 1) 共重合体ラテックス(A)の製造

脱拌機付オートクレーブに下記処方の化合物を仕込み、60℃に加温して反応を開始させた。

水	200	部
ドデシルベンジルスルホン酸ナトリウム	0.15	部
メチルメタクリレート	27	部

なお第1表において、斜線の左側の数値は最初に仕込んだ割合を、また斜線の右側の数値はその後に加えた割合を示す。

#### 〔処方①〕

水	150	部
ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム	2.0	部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	1.0	部
ポリビニルアルコール	1.0	部
重炭酸ナトリウム	0.5	部
過硫酸ナトリウム	0.5	部

#### 〔処方②〕

酢酸ビニル	28	部
ブチルアクリレート	60	部
メチルメタクリレート	10	部
アクリル酸	2	部

#### 3) 紙塗被用組成物の調製

以上のようにして得られた各共重合体ラテックス(A)の4種と(B)の9種を用い、表2に示

スチレン	18	部
ブタジエン	50	部
アクリル酸	5	部
四塩化炭素	5.0	部
過硫酸カリウム	1.0	部

重合転化率99%で重合を終了し、共重合体ラテックス(A-1)を得た。同様の製造方法にて、実施例に用いる共重合体ラテックス(A-2)、比較例に用いる共重合体ラテックス(a-1)、(a-2)を得た。これらの重合処方については、第1表にまとめた。

#### 2) 共重合体ラテックス(B)の製造

脱拌機付オートクレーブに下記処方①の化合物を仕込み、60℃に加温した後、処方②の化合物を一定速度で4時間にわたって、添加した。

更に反応を継続させ、重合転化率99%で反応を終了させ、共重合体ラテックス(B-1)を得た。同様の製造方法にて、実施例に用いる共重合体ラテックス(B-2)(B-3)、(B-4)、(B-5)、(B-6)、比較例に用いる共重合体ラテックス(b-1)、(b-2)を得た。これらの重合処方は、第1表にまとめて示した。

したブレンド比により実施例9種、比較例について10種、下記の処方により紙塗被用組成物を調製した。

#### カオリナイトクレー「ハイドロスペース」

(J. H. Huber 社製)	100.0	部
分散剤「アロンT-40」(東亜合成社製)	0.2	部
水酸化ナトリウム	0.1	部

#### でんぶん「王子エースC」

(王子コーンスターチ社製)	2.0	部
ラテックス(固形分として)	6.0	部

水 全固形分が60%となる量

さらに適当量の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、各組成物のpHを9.0に調整した。

得られた各組成物を、塗被原紙上に塗被量が片面13.0±0.5g/㎡となるように、電動式ブレードコーター(熊谷理機社製)で塗工し、120℃のギアオープンにて15秒間乾燥して塗工紙を製造した。

得られた塗工紙を温度20℃、相対湿度65%の環

境条件下で一昼夜放置し、その後、線圧 250kg/cm、ロール温度50℃の条件でスーパーカレンダー処理を4回行った後、下記の試験を実施した。

### ①グラビア印刷適性試験

大蔵省印刷局グラビア印刷試験機（熊谷理機社製）を用い、図版として網点グラビアを使用して試験片を印刷し、発生したミスドットの数の全網点数に占める割合（％）を調べた。

### ②カレンダーロール汚れ耐性

スーパーカレンダー掛け前の塗工紙の塗工面をラシャ紙上にのせ、50℃、250kg/cmで10回スーパーカレンダーに通す。塗工紙のビッキング状態をラシャ紙上の汚れで判定する。汚れの少ないものがカレンダーロール汚れ耐性に優れる。5点法で評価した（数字の大きいほうが優れている）。

第2表の結果から明らかなように、本発明の実施例においては、いずれの特性においても良好な結果が得られたが、比較例においては、すべての特性において十分な結果を得ることができなかった。

比較例1、2においては本発明の範囲内の単量体組成で乳化重合して得られた共重合体ラテックス(A)、(B)を用いても、混合比が適当でなければ、良好な結果が得られない。共重合体ラテックス(B)の混合なしではグラビア印刷適性において劣り、また混合比が大きいとカレンダーロール汚れ耐性において劣る。

共重合体ラテックス(A)、(B)の混合比が本発明の範囲内であっても、共重合体ラテックスの単量体組成が適当でなければ、良好な結果が得られない。比較例3～5においては共重合体ラテックス(B)、比較例6、7においては共重合体ラテックス(A)が、適切な単量体組成となっていない為、グラビア印刷適性とカレンダーロール汚れ耐性のバランスが良くない。比較例8～10においては共重合体ラテックス(A)、(B)共、本発明の範囲の単量体組成をはずれており、特性において劣悪なものとなっている。

第1表 共重合体ラテックス組成

		共重合体ラテックス (A)				共重合体ラテックス (B)											
		A-1	A-2	a-1	a-2	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	b-1	b-2	b-3			
単 量 体	ブタジエン	50	60	30	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	スチレン	18	27	46	—	—	—	—	—	—	—	—	0/10	—			
	メチルメタクリレート	27	—	20	—	0/10	—	—	—	—	—	—	0/30	—			
	n-ブチルアクリレート	—	10	—	12	0/60	0/40	0/50	0/60	0/40	0/40	0/38	—	0/60			
	2-エチルヘキシルアクリレート	—	—	—	—	—	0/30	0/30	0/20	0/30	0/30	—	0/30	0/35			
	酢酸ビニル	—	—	—	—	0/28	0/26	0/16	0/6	0/27	0/22	0/60	0/26	—			
	エチレングリコール ジメタクリレート	—	—	—	—	—	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2	—	—	—			
	アクリル酸	5	3	4	3	0/2	0/2	0/2	0/2	0/1	0/6	0/2	0/4	0/5			
開 始 剤	過硫酸カリウム	1.0	—	1.0	1.0	0.5/0	0.5/0	0.5/0	0.5/0	—	—	—	0.5/0	—			
	過硫酸ナトリウム	—	1.0	—	—	—	—	—	—	0.5/0	0.5/0	0.5/0	—	0.5/0			
界 面 活 性 剤	BDS	0.15	0.15	0.15	0.20	0.05	—	—	—	—	—	0.05	—	—			
	DDE	—	—	—	—	—	2/0	2/0	2/0	2/0	2/0	—	2/0	2/0			
	POE	—	—	—	—	0/0.5	1/0	1/0	1/0	1/0	1/0	0/0.5	1/0	1/0			
重 合 補 助 剤	ポリビニルアルコール	—	—	—	—	—	1/0	1.0	2.0	1.0	2.0	—	1/0	1/0			
	重炭酸ナトリウム	—	—	—	—	0.3/0	0.3/0	0.3/0	0.3/0	0.3/0	0.3/0	—	0.3/0	0.3/0			
	四塩化炭素	5.0	6.0	2.0	7.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

BDS：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム，DDE：ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム  
POE：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

第2表—実施例

実施例	共重合体ラテックス		(A)/(B) 混合比	ミストット率 (%)	カレンダーロール汚れ耐性
	(A)	(B)			
1	A-1	B-1	80/20	1.0	4.3
2	A-1	B-1	60/40	0.9	4.0
3	A-1	B-2	80/20	0.8	4.2
4	A-2	B-1	80/20	0.8	4.3
5	A-2	B-2	80/20	0.7	4.0
6	A-2	B-3	80/20	0.6	3.9
7	A-2	B-4	80/20	0.5	3.4
8	A-2	B-5	80/20	0.6	3.6
9	A-2	B-6	80/20	0.8	4.2

第2表—比較例

比較例	共重合体ラテックス		(A)/(B) 混合比	ミストット率 (%)	カレンダーロール汚れ耐性
	(A)	(B)			
1	A-1	B-1	100/0	1.5	4.5
2	A-1	B-2	30/70	0.8	1.8
3	A-1	b-1	80/20	1.2	3.6
4	A-1	b-2	80/20	1.3	3.8
5	A-1	b-3	80/20	0.7	2.0
6	a-1	B-1	80/20	2.5	4.0
7	a-2	B-1	80/20	0.5	1.5
8	a-1	b-1	80/20	2.7	3.4
9	a-2	b-2	80/20	0.6	1.8
10	a-2	b-3	80/20	0.4	1.0

## 〔発明の効果〕

本発明の組成物は、グラビア印刷用紙塗被組成物として用いた場合、単量体成分(d)である酢酸ビニル、単量体成分(e)であるTgが0℃以下の(メタ)アクリル酸のアルキルエステルおよび単量体成分(b)であるエチレン系不飽和カルボン酸単量体を主体としてそれぞれ特定の範囲の割合で組み合わせてなる単量体組成物より得られる共重合体ラテックス(B)を、脂肪族ジエン及びエチレン系不飽和カルボン酸単量体を主体とし、特定の範囲の割合で組み合わせてなる単量体組成物より得られる共重合体ラテックス(A)に特定の割合で含有する為にこの組成物を塗工することにより、グラビア印刷適性に優れていてしかもカレンダーロール汚れ耐性において優れたグラビア印刷用塗工紙を形成することができる。また、グラビア印刷用以外にも、例えば軟らかさと強度が要求される特殊シート用として用いた場合にも良好な紙塗被組成物を得ることができる。